

## PRODUCTION OF N-SUBSTITUTED CYCLIC AMIDINE

Patent Number: JP2000281657

Publication date: 2000-10-10

Inventor(s): KOBAYASHI YUKIYA; MUKAI TAKAO; YAMADA SHIGERU

Applicant(s): SANYO CHEM IND LTD

Requested Patent:  JP2000281657

Application Number: JP19990086655 19990329

Priority Number(s):

IPC Classification: C07D233/06; C07D233/58; C07D239/26; H01G9/038; H01G9/035

EC Classification:

Equivalents: JP3288644B2

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To selectively obtain an N-substituted cyclic amidine in a high yield without requiring a special reactor vessel by reacting a specific cyclic amidine with a carbonic acid diester, while removing the by-product carbon dioxide outside the system.

**SOLUTION:** This method for producing an N-substituted cyclic amidine comprises reacting (A) a cyclic amidine of the formula [R is a (OH-substituted) 1-20C monovalent hydrocarbon or H; Q is a (substituted) 2-10C divalent hydrocarbon] (for example, an imidazole) and having an active hydrogen atom bound to a nitrogen atom constituting the heterocyclic group, preferably selected from among imidazole derivatives, imidazoline derivatives and pyrimidine derivatives, with (B) a carbonic acid diester (preferably 2-8C dialkyl ester) (for example, diethyl carbonate) in an A/B reaction molar ratio of 1/5 to 1/1, if necessary, in a solvent (preferably an aprotic solvent) (for example, tetrahydrofuran), while the by-produced carbon dioxide gas is removed outside the system.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-281657

(P2000-281657A)

(43)公開日 平成12年10月10日 (2000.10.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 07 D 233/06		C 07 D 233/06	
233/58		233/58	
239/26		239/26	
H 01 G 9/038		H 01 G 9/00	3 0 1 D
9/035		9/02	3 1 1
		審査請求 有	請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平11-86655

(22)出願日 平成11年3月29日 (1999.3.29)

(71)出願人 000002288  
三洋化成工業株式会社  
京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72)発明者 小林 幸哉  
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(72)発明者 向井 孝夫  
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(72)発明者 山田 茂  
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 N-置換環状アミジンの製造方法

(57)【要約】

【課題】 副生物の生成が極めて少なく、特殊な反応槽を必要としないN-置換環状アミジンの製造方法。

【解決手段】 複素環を構成する窒素原子に結合した活性水素を有する環状アミジン(a)と炭酸ジエステル(b)を反応させて、副生する炭酸ガスを系外に除去しながら反応させることを特徴とする、N-置換環状アミジン(c)の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 複素環を構成する窒素原子に結合した活性水素を有する環状アミジン(a)と炭酸ジエステル(b)を反応させて、副生する炭酸ガスを系外に除去しながら反応させることを特徴とする、N-置換環状アミジン(c)の製造方法。

【請求項2】 反応を、非プロトン性溶媒中で行う、請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 (b)が、置換基の炭素数が2~8のアルキル基の炭酸ジエステルである請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 (a)が、イミダゾール誘導体、イミダゾリン誘導体およびビリミジン誘導体からなる群から選ばれる1種以上である請求項1~3いずれか記載の製造方法。

【請求項5】 請求項1~4いずれか記載の方法で得られる(c)を、(c)の窒素原子に結合した置換基と異なる置換基を有する4級化剤(d)を用いて4級化することを特徴とする非対称第4級アミジニウム塩(e)の製造方法。

【請求項6】 請求項5記載の製造方法で得られる(e)のアニオンを、過塩素酸、4フッ化ホウ酸、6フッ化リン酸、6フッ化硫酸、6フッ化アンチモン酸、バーフルオロアルカンスルホン酸およびバーフルオロアルカンスルホニルイミドからなる群から選ばれる1種または2種以上の酸(f)でアニオン交換することを特徴とする非水電解液用電解質(g)の製造方法。

【請求項7】 請求項6記載の製造方法で得られる(g)を、環状カーボネット類、鎖状カーボネット類、環状スルホン類およびエーテル類からなる群から選ばれる溶媒(h)に溶解させることを特徴とする非水電解液(i)の製造方法。

【請求項8】 請求項6記載の製造方法で得られることを特徴とする非水電解液用電解質。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、N-置換環状アミジンの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、N-置換環状アミジンの製造方法としては、複素環を構成する窒素原子に結合した活性水素を有する環状アミジンと、ハロゲン化アルキルを反応させる方法が古くから知られている。しかしながらこの方法では、反応物が、N-置換環状アミジンと、N、N'-2置換環状アミジンとの混合物となり、収率が悪いという問題がある。この問題を解決するため、KOH等の塩基性物質の存在下に、環状アミジンと、ハロゲン化アルキルを反応させる方法(特公昭43-12354号公報)が提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、この方法ではKOH等の塩基性物質がアミジンと等モル必要である上、反応の副生物としてKC1等の塩が等モル副生するため、これを除去する工程が余分に必要になる。KOHのような強アルカリ性物質を多量に使用するため、反応槽としてはガラス製反応槽が使用できず、また、ハロゲン化物が大量に副生するため、腐食性の問題からステンレス製反応槽が使用できず、テフロン(登録商標)ライニング等のきわめて特殊な反応槽を必要とする問題点がある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、選択的に高い収率でN-アルキル1置換環状アミジンが得られ、また、特殊な反応槽を必要としない製造法について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0005】 すなわち本発明は、複素環を構成する窒素原子に結合した活性水素を有する環状アミジン(a)と炭酸ジエステル(b)を反応させて、副生する炭酸ガスを系外に除去しながら反応させることを特徴とする、N-置換環状アミジン(c)の製造方法；該製造方法で得られる(c)を、(c)の窒素原子に結合した置換基と異なる置換基を有する4級化剤(d)を用いて4級化することを特徴とする非対称第4級アミジニウム塩(e)の製造方法；該製造方法で得られる(e)のアニオンを、過塩素酸、4フッ化ホウ酸、6フッ化リン酸、6フッ化硫酸、6フッ化アンチモン酸、バーフルオロアルカンスルホン酸およびバーフルオロアルカンスルホニルイミドからなる群から選ばれる1種または2種以上の酸(f)でアニオン交換することを特徴とする非水電解液用電解質(g)の製造方法；該製造方法で得られる(g)を、環状カーボネット類、鎖状カーボネット類、環状スルホン類およびエーテル類からなる群から選ばれる溶媒(h)に溶解させることを特徴とする非水電解液(i)の製造方法；並びに該製造方法で得られることを特徴とする非水電解液用電解質である。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 本発明で使用される環状アミジン(a)は複素環を構成する窒素原子に結合した活性水素を有するものであり、一般式(1)で示されるものが使用できる。

## 【0007】

## 【化1】



【0008】 【式中Rは、水酸基で置換されていてもよい炭素数1~20の1価の炭化水素基(アルキル基、アリール基、アラルキル基等)または水素原子;Qは、炭素数1~5の1価の炭化水素基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基もしくはアルデヒド基で置換

されていてもよい炭素数2～10の2価の炭化水素基（アルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基等）を表す。】

Rの例としては、メチル基、エチル基、n-、i-ブロビル基、n-、i-、t-、sec-ブチル基、フェニル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基等が挙げられる。Qの例としては、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、エテニル基、メチルエテニル基、アミノエチレン基、ニトロエチレン基、シアノエチレン基、カルボキシエチレン基、ホルミルエチレン基等が挙げられる。（a）の具体例としては以下のものが挙げられる。

・イミダゾール誘導体：2, 4-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシリイミダゾール、および好ましくはイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ベンジルイミダゾール、ベンズイミダゾール等；

・イミダゾリン誘導体：2, 4-ジメチルイミダゾリン、2-エチル-4-メチルイミダゾリン、2-ウンデシリイミダゾリン、および好ましくはイミダゾリン、2-メチルイミダゾリン、2-エチルイミダゾリン、2-ブチルイミダゾリン、4-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ベンジルイミダゾリン等；

・ビリミジン誘導体：2-エチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロビリミジン、2-ベンジル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロビリミジン、および好ましくは1, 4, 5, 6-テトラヒドロビリミジン、2-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロビリミジン等

これらのうちさらに好ましいものは、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、イミダゾリン、2-メチルイミダゾリン、1, 4, 5, 6-テトラヒドロビリミジンおよび2-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロビリミジンである。

【0009】本発明で使用される炭酸ジエステル（b）としては、置換基の炭素数が1～12またはそれ以上のもの、例えばジメチル炭酸、メチルエチル炭酸、ジエチル炭酸、メチル-i-ブロビル炭酸、ジ-n-ブロビル炭酸、ジ-i-ブロビル炭酸、ジ-n-ブチル炭酸、ジ-i-ブチル炭酸、ジ-t-ブチル炭酸、ジ-sec-ブチル炭酸、ジベンチル炭酸、ジヘキシル炭酸、ジヘブチル炭酸、ジオクチル炭酸、ジベンジル炭酸、ジノニル炭酸、ジデシル炭酸、ジウンデシル炭酸、ジドデシル炭酸等が挙げられる。これらのうちで好ましいものは反応の選択率と反応速度の観点から、二つの置換基が同じもの、特に炭素数が2～8のジアルキル炭酸である。

【0010】本発明における（a）と（b）の反応モル比は特に制限はないが、反応の選択率の観点から通常（a）/（b）=1/5～1/1であり、好ましくは（a）/（b）=1/2～1/1である。

【0011】本発明における（c）の製造法は溶媒を用いて行ってもよく、その場合は反応収率の観点から非プロトン性溶媒が好ましい。

【0012】本発明に用いられる非プロトン性溶媒としては、以下の有機溶媒が挙げられ、これらの2種以上を併用することもできる。

・エーテル類：鎖状エーテル【炭素数2～6（ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等）、炭素数7～16（ジ-n-ブチルエーテル、ジベンジルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等）】；環状エーテル（テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン等）。

・ケトン類：鎖状ケトン【炭素数2～6（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、炭素数7～16（ジ-n-ブチルケトン、ジベンジルケトン等）】；環状ケトン（シクロヘキサン等）。

・アミド類：鎖状アミド【炭素数2～6（N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルプロピオンアミド等）、炭素数7～16（ヘキサメチルホスホリルアミド等）】；環状アミド（N-メチルビロリドン等）。

・ラクトン類：炭素数2～4（ $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -アセチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -ブチロラクトン等）；炭素数5～12（ $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン等）。

・ニトリル類：アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル等スルホキシド類：鎖状スルホキシド（ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等）；環状スルホキシド（スルホラン、3-メチルスルホラン、2, 4-ジメチルスルホラン等）。

・芳香族類：トルエン、キシレン等

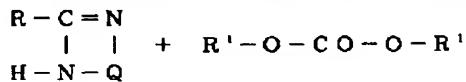
・バラフィン類：ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、イソオクタン等

・複素環式有機溶媒：N-メチル-2-オキサゾリジノン、3, 5-ジメチル-2-オキサゾリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等

上記のうち好ましいものはエーテル類であり、さらに好ましいものとしては、炭素数2～6の鎖状エーテルおよび環状エーテルであり、特に好ましいものとしては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン等である。

【0013】本発明の（c）の製造法における溶媒の使用量は特に限定は無いが、工業的な生産速度の観点から、環状アミジンの重量に対して、通常0.2～10倍、好ましくは0.5～3倍である。

【0014】反応の温度は特に限定はないが、反応速度の観点から、通常100～250°C、好ましくは120～220°C、特に好ましくは150～200°Cである。また、反応時の圧力は反応速度と安全性の観点から、通常0～20kgG/cm<sup>2</sup>、好ましくは3～10kgG\*



【0017】【式中R'はRと異なる置換基を表す。】反応に伴い等モル量の炭酸ガスとアルコールが副生してくれる。従って、工業的反応制御並びに安全性の観点から、通常副生する炭酸ガスを系外に除去しながら反応を進める。炭酸ガスの抜き方としては、特に制約はなく、通常、加圧状態で還流コンデンサを通じ、溶媒を凝縮させ系内にもどしつつ、炭酸ガスだけを選択的に除去する方法が取られる。反応の進行状況は、炭酸ガスの発生量をチェックすることで可能である。また、反応の終点は炭酸ガスの発生の停止または液体クロマトグラフィー等の分析により確認することができ、生成物および反応の選択率は液体クロマトグラフィーやNMR等で確認できる。反応の選択率は通常70～100%、好ましくは90～100%である。

【0018】本発明における(e)は本発明の製造方法で得られる(c)を、(c)の窒素原子に結合した置換基と異なる置換基を有する4級化剤(d)を用いて製造することができる。4級化剤(d)としては、置換基の炭素数が1～12またはそれ以上のもの、その具体例としては以下のが挙げられる。

ジアルキル炭酸類：ジメチル炭酸、メチルエチル炭酸、ジエチル炭酸、メチル-i-ブロビル炭酸、ジ-n-ブロビル炭酸、ジ-i-ブロビル炭酸、ジ-n-ブチル炭酸、ジ-i-ブチル炭酸、ジ-t-ブチル炭酸、ジ-s-e-c-ブチル炭酸、ジベンチル炭酸、ジヘキシル炭酸、ジヘプチル炭酸、ジオクチル炭酸、ジベンジル炭酸、ジノニル炭酸、ジデシル炭酸、ジウンデシル炭酸、ジドデシル炭酸等；

ジアルキル硫酸類：ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、その他上記ジアルキル炭酸の炭酸を硫酸に置き換えたもの等；

アルキル（またはアラルキル）ハライド類：メチルクロライド、エチルクロライド、n-ブロビルクロライド、i-ブロビルクロライド、n-ブチルクロライド、i-ブチルクロライド、t-ブチルクロライド、s-e-c-ブチルクロライド、ベンチルクロライド、ヘキシルクロライド、ヘキシルクロライド、ヘブチルクロライド、オクチルクロライド、ベンジルクロライド、ノニルクロライド、デシルクロライド、ウンデシルクロライド、ドデシルクロライド等、並

\* / cm<sup>2</sup>である。

【0015】本発明(c)の製造法における反応は下記反応式(2)に従って進行し、

【0016】  
【化2】

びに上記クロライドの塩素を臭素、ヨウ素に置き換えたもの等が挙げられる。

これらのうちで反応速度の観点から好ましいものは、ジアルキル硫酸類およびアルキルハライド類であり、生成物はそれぞれ4級アミジニウムモノアルキル硫酸塩および4級アミジニウムハライドである。一方、(e)を電解液原料として使用する場合は、ハロゲンイオンや、硫酸イオンの混入のおそれがないジアルキル炭酸類が好ましく、この場合生成物は4級アミジニウムモノアルキル炭酸塩になる。ジアルキル炭酸類の中でも、反応速度および選択性の観点からさらに好ましいものは、二つのアルキル基が同じもの、特に炭素数1～8のジアルキル炭酸である。

【0019】本発明における(c)と(d)の反応モル比は特に制限はないが、反応速度の観点から通常(c)/(d)=1/3～1/1であり、好ましくは(c)/(d)=1/2～1/1である。

【0020】本発明における(e)の製造法は溶媒を用いて行ってもよく、その場合は反応速度の観点から極性有機溶媒が好ましい。

【0021】本発明における(e)の製造法で使用される極性有機溶媒としては、以下の有機溶媒が挙げられ、これらの2種以上を併用することもできる。

・アルコール類：1価アルコール（メチルアルコール、エチルアルコール、n-およびi-ブロビルアルコール、n-、i-、s-e-c-およびt-ブチルアルコール、フルフリルアルコール、ベンジルアルコール等；2価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等；3価またはそれ以上の多価アルコール（グリセリン等）。

・エーテル類：鎖状エーテル（エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等）；環状エーテル（テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン等）。

・アミド類：ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N,

N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、N、N-ジメチルプロピオニアミド、ヘキサメチルホスホリルアミド、N-メチルビロリドン、N-エチルビロリドン等。

・ラクトン類： $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -アセチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン等。

・ニトリル類：アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

スルホキシド類：ジメチルスルホキシド、スルホラン、3-メチルスルホラン、2、4-ジメチルスルホラン等。

・その他有機溶媒：複素環式溶媒（N-メチル-2-オキサゾリジノン、3、5-ジメチル-2-オキサゾリジノン、1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等）

【0022】前記例示した溶媒は常温で液状であり、通常(c)および(d)を溶解するのに用いられ、沸点としては通常35~260°C、好ましくは50~200°Cである。溶媒として好ましいものは、反応速度の観点からアルコール類、アミド類、ニトリル類、ラクトン類であり、特に好ましいものは、アルコール類としてはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、アミド類としてはN-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルビロリドン、ニトリル類としてはアセトニトリル、ベンゾニトリル、ラクトン類としては $\gamma$ -ブチロラクトンである。

【0023】溶媒の使用量は特に限定は無いが、反応速度の観点から(c)の重量に対して、通常0.2~10倍、好ましくは0.5~3倍である。

【0024】反応の温度は特に限定はないが、反応速度の観点から、通常100~250°C、好ましくは120~200°Cである。

【0025】反応は発熱反応であり、反応の進行状況は発热量のチェックで確認することができ、また生成物の確認と反応の終点は液体クロマトグラフィー等の分析により確認することが可能である。

【0026】本発明における(g)は、本発明(e)の製造方法で得られる非対称第4級アミジニウム塩(e)のアニオンを、過塩素酸、4フッ化ホウ酸、6フッ化リン酸、6フッ化砒素酸、6フッ化アンチモン酸、バーフルオロアルカンスルホン酸およびバーフルオロアルカンスルホニルイミドからなる群から選ばれる1種または2種以上の酸(f)で置換することにより製造することができる。

【0027】反応の条件は、当モル量の(e)と(f)を混合することにより、定量的に進めることができる。反応の温度は特に限定されないが、通常10~40°Cの温度で行われる。

【0028】反応の溶媒は通常、(e)の製造方法で使用した溶媒をそのまま使用することもできるし、さらに、酸を溶解するための水をこれに追加して使用してもかまわない。追加する水の量は、溶媒重量に対して、通常0.05~3倍、好ましくは0.1~1倍である。

【0029】反応に使用する(e)は、(e)を製造するときに用いた4級化剤(d)によって、4級アミジニウムモノアルキル硫酸塩、4級アミジニウムハライドまたは4級アミジニウムモノアルキル炭酸塩となり、それそれに処理条件が異なる。(e)が4級アミジニウムモノアルキル硫酸塩の場合は、(g)の生成に伴い、アルコールと硫酸が副生してくる。電解液として使用する場合は、硫酸イオンの混入が品質を悪化させるため、通常当モル量の水酸化バリウムをさらに添加し、不溶性の硫酸バリウムの沈殿を生成させろ別することで除去する。その後、溶剤と副生したアルコールを蒸留により除去し、(g)を単離する。(e)が4級アミジニウムハライドの場合は、(g)の生成に伴い、塩酸が副生してくる。電解液として使用する場合は、塩素イオンの混入が品質を悪化させるため、通常当モル量の酸化銀をさらに添加し、不溶性の塩化銀の沈殿を生成させ、ろ別することで除去する。その後、溶剤を蒸留により除去し、(g)を単離する。

(e)が4級アミジニウムモノアルキル炭酸塩の場合は、(g)の生成に伴い、アルコールと炭酸ガスが副生してくる。炭酸ガスは気体として発生し系外に除去できるため、溶剤と副生したアルコールを蒸留により除去し、(g)を単離する。上記の(e)の内、反応の簡便性ならびに不純物の混入可能性の観点から、4級アミジニウムモノアルキル炭酸塩が好ましい。

【0030】本発明における(i)は本発明(g)の製造方法で得られる非水電解液用電解質を、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、環状スルホン類およびエーテル類からなる群から選ばれる溶媒(h)に溶解させることにより製造することができる。

【0031】(h)の具体例としては、本発明の(c)の製造法で使用できる非プロトン性溶媒と同じものが使用できる。更に以下に例示するものも使用が可能で、これらのうち2種以上を併用することも可能である。

・カーボネート類：鎖状カーボネート(ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等)；環状カーボネート(エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等)。

前記溶媒は、電気化学的な安定性と電解質の溶解性の観点から選ばれており、好ましくは、エーテル類、ラクトン類、カーボネート類、スルホキシド類であり、特に好ましくはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート類またはジメチルスルホキシド、スルホラン、3-メチルスルホラン、2、4-ジメチルスルホラン等のスルホキシド類であ

る。

【0032】本発明の電解質を前記有機溶媒に溶解して使用する場合の濃度は、電解質の重量が電解液の重量全体に対して、電気電導度と溶解度の観点から通常5～40%であり、好ましくは10～30%である。

【0033】本発明の方法で得られる(c)は、アルミニウム電解コンデンサ用電解液や電気二重層コンデンサ用電解液などの電解質原料として有用である。他にも、数々の触媒(例えば、イソシアネート三量化触媒、エポキシ樹脂硬化触媒等)として有用である。本発明の方法で得られる(e)は、アルミニウム電解コンデンサ用電解液や電気二重層コンデンサ用電解液などの電解質原料として有用である。

#### 【0034】

【実施例】次に本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。例の中で、部は重量部を示す。

#### 【0035】実施例1

還流コンデンサ付きステンレス製オートクレーブに、テトラヒドロフラン14.4部、イミダゾール6.8部、ジエチル炭酸2.36部を仕込み均一に溶解させた。ついで170℃まで昇温し反応を開始した。反応に伴い、圧力が徐々に上昇したので、圧力が6.5kg/cm<sup>2</sup>になる様に連続的に炭酸ガスを抜きつつ6時間反応を行った。冷却後、高速液体クロマトグラフィーで反応物の分析を行ったところ、1-エチルイミダゾール9.5モル%、1,3-ジエチルイミダゾリウムエチル炭酸塩3モル%、イミダゾール2モル%であった。この反応物を蒸留して、1-エチルイミダゾール8.8部を得た(収率=92%)。

#### 【0036】実施例2

還流コンデンサ付きステンレス製オートクレーブに、1,3-ジオキソラン14.8部、イミダゾール6.8部、ジエチル炭酸2.36部を仕込み均一に溶解させた。ついで170℃まで昇温し反応を開始した。反応に伴い、圧力が徐々に上昇したので、圧力が6.5kg/cm<sup>2</sup>になる様に連続的に炭酸ガスを抜きつつ6時間反応を行った。冷却後、高速液体クロマトグラフィーで反応物の分析を行ったところ、1-エチルイミダゾール9.6モル%、1,3-ジエチルイミダゾリウムエチル炭酸塩2モル%、イミダゾール2モル%であった。この反応物を蒸留して、1-エチルイミダゾール9.0部を得た(収率=94%)。

#### 【0037】実施例3

還流コンデンサ付きステンレス製オートクレーブに、ジエチレングリコールジメチルエーテル26.8部、イミダゾール6.8部、ジメチル炭酸1.80部を仕込み均一に溶解させた。ついで180℃まで昇温し反応を開始した。反応に伴い、圧力が徐々に上昇したので、圧力が6.5kg/cm<sup>2</sup>になる様に連続的に炭酸ガスを抜きつつ6

時間反応を行った。冷却後、高速液体クロマトグラフィーで反応物の分析を行ったところ、1-メチルイミダゾール9.4モル%、1,3-ジメチルイミダゾリウムメチル炭酸塩3モル%、イミダゾール3モル%であった。この反応物を蒸留して、1-メチルイミダゾール7.4部を得た(収率=90%)。

#### 【0038】実施例4

還流コンデンサ付きステンレス製オートクレーブに、1,3-ジオキソラン14.8部、2-メチルイミダゾリン8.4部、ジエチル炭酸2.36部を仕込み均一に溶解させた。ついで170℃まで昇温し反応を開始した。反応に伴い、圧力が徐々に上昇したので、圧力が6.5kg/cm<sup>2</sup>になる様に連続的に炭酸ガスを抜きつつ6時間反応を行った。冷却後、高速液体クロマトグラフィーで反応物の分析を行ったところ、1-エチル-2-メチルイミダゾリン9.6モル%、1,3-ジエチル-2-メチルイミダゾリウムエチル炭酸塩3モル%、イミダゾール1モル%であった。この反応物を蒸留して、1-エチル-2-メチルイミダゾリン10.3部を得た(収率=90%)。

#### 【0039】実施例5

実施例1で得た1-エチルイミダゾール9.6部、ジメチル炭酸1.80部およびメタノール12.8部をステンレス製オートクレーブに仕込み均一に溶解させた。ついで130℃まで昇温し反応を開始した。圧力約5kg/cm<sup>2</sup>で40時間反応を行った。冷却後、反応液をNMR分析した結果、1-エチルイミダゾールが消失し、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムモノメチル炭酸塩がほぼ定量的に生成していることがわかった。また、高速液体クロマトグラフィー分析で反応物の分析を行ったところ、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムモノメチル炭酸塩への転化率は99.5%であった。

#### 【0040】実施例6

実施例5で得た1-エチル-3-メチルイミダゾリウムモノメチル炭酸塩/メタノール/ジメチル炭酸溶液40.4部(塩純分4.6重量%)をフラスコに取り、攪拌下にホウフッ化水素酸水溶液20.9部(純分4.2重量%)を室温下約30分かけて徐々に滴下した。滴下に伴い、炭酸ガスの泡が発生した。滴下終了後、泡の発生がおさまった後、反応液をロータリーエバボレーターに移し、溶媒を全量留去した。フラスコ内に無色透明の液体が19.8部残った。この液をNMR分析した結果、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートであった(収率:100%)。

#### 【0041】実施例7

実施例6で得た1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート11部とプロピレンカーボネート8.9と混合し、均一に溶解させた。得られた電解液の電気伝導度を測定した結果、11mS/cmであった。

## 【0042】比較例1

還流コンデンサ付きステンレス製オートクレーブに、テトラヒドロフラン144部、イミダゾール68部を仕込み均一に溶解させた。ついで70°Cまで昇温し、エチルクロライド71部を徐々に滴下した。反応に伴い温度上昇が見られたので、温度を70±5°Cを保つように約2時間かけて滴下し、滴下終了後、約2時間熟成を行った。冷却後、高速液体クロマトグラフィーで反応物の分析を行ったところ、1-エチルイミダゾール50モル%、1, 3-ジエチルイミダゾリウムクロライド30モル%、イミダゾール20モル%であった。この反応物を蒸留して、1-エチルイミダゾール38部を得た（収率=40%）。

## 【0043】比較例2

還流コンデンサ付きステンレス製オートクレーブに、テトラヒドロフラン144部、イミダゾール68部、水酸\*

表1

	3級化物 モル%	4級化物 モル%	原料 モル%	収率 %
実施例1	95	3	2	92
実施例2	96	2	2	94
実施例3	94	3	3	90
実施例4	98	3	1	90
比較例1	50	30	20	40
比較例2	93	4	3	70

## 【0045】

【発明の効果】本発明の製造方法によると、複素環を構成する窒素原子に結合した活性水素を有する環状アミジンのモノアルキル化が高選択率で可能となり、収率も大幅に向かう。また、得られたアルキル環状アミジンをアルキル環状アミジンの窒素原子に結合したアルキル基と異なる置換基を有する4級化剤で4級化することにより得られる非対称4級アミジニウム塩およびこれをさら

\* 化カリウム56部を仕込み均一に溶解させた。ついで70°Cまで昇温し、エチルクロライド71部を徐々に滴下した。反応に伴い温度上昇が見られたので、温度を70±5°Cを保つように約2時間かけて滴下し、滴下終了後、約2時間熟成を行った。冷却後、高速液体クロマトグラフィーで反応物の分析を行ったところ、1-エチルイミダゾール93モル%、1, 3-ジエチルイミダゾリウムクロライド4モル%、イミダゾール3モル%であった。また、反応により副生した塩化ナトリウムが、約50部槽内に沈殿した。この反応物を蒸留したが、槽内で固化して、1-エチルイミダゾールの収量は67部であった（収率=70%）。表1に実施例1～4と比較例1、2の結果をまとめた。

## 【0044】

## 【表1】

に強酸の塩に塩交換して得られる電解質は、対称の4級アミジニウム塩と比較して、溶解性および低温特性が優れ、非水電解液用電解質として有用である。さらに、この電解質を有機溶媒に溶解した電解液は、不純物が少なく高品質の非水電解液となり、アルミ電解コンデンサ用電解液や電気二重層コンデンサ用電解液等として極めて有用である。